

Estudo da decomposição de óxido nitroso sobre tungstatos de cálcio e/ou cobalto**Study of decomposition of nitrous oxide on calcium and / or cobalt tungstates**

DOI:10.34117/bjdv5n11-003

Recebimento dos originais: 10/10/2019

Aceitação para publicação: 01/11/2019

Ana Paula Neiva de Moura Santos

Graduada em Engenharia Química pela Universidade Federal de São João Del Rei

Instituição: Universidade Federal de São João Del Rei, Campus Alto Paraopeba

Endereço: Rodovia MG 443, Km 5, Ouro Branco – MG, Brasil

E-mail: ap.neiva@live.com

Patrícia Maria Gonçalves

Graduada em Engenharia Química pela Universidade Federal de São João Del Rei

Instituição: Universidade Federal de São João Del Rei, Campus Alto Paraopeba

Endereço: Rodovia MG 443, Km 5, Ouro Branco – MG, Brasil

E-mail: patriciaggoncalves@yahoo.com.br

Marcelo da Silva Batista

Doutor em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos

Instituição: Universidade Federal de São João Del Rei, Campus Alto Paraopeba

Endereço: Rodovia MG 443, Km 5, Ouro Branco – MG, Brasil

E-mail: marcelobatista@ufs.edu.br

RESUMO

A decomposição de N_2O é uma rota alternativa para reduzir a emissão desse gás em processos industriais. Essa rota catalítica se destaca pela simplicidade e baixo custo. Catalisadores $CaWO_4$, $CoWO_4$ e $Ca_{0,5}Co_{0,5}WO_4$ foram preparados pelo método de co-precipitação, caracterizados por DRX e MEV e avaliados na decomposição de N_2O . Os resultados mostraram a formação de estruturas com morfologia irregular do tipo wolframita para o $CoWO_4$ e scheelita para o $CaWO_4$. O catalisador $Ca_{0,5}Co_{0,5}WO_4$ apresentou os picos de menor intensidade referentes aos tungstatos precursores. Os tungstatos foram ativos para a decomposição de N_2O , seguindo a ordem de atividade $CoWO_4 > CaWO_4 > Ca_{0,5}Co_{0,5}WO_4$, mostrando potencial aplicação na catálise heterogênea.

Palabras Claves: Decomposição de Óxido Nitroso. Catalisadores. Tungstato de Cálcio. Tungstato de Cobalto.

ABSTRACT

N_2O decomposition is an alternative route to reduce N_2O emission in industrial processes. This catalytic route stands out for its simplicity and low cost. $CaWO_4$, $CoWO_4$ and

Ca_{0.5}Co_{0.5}WO₄ catalysts were prepared by the co-precipitation method, characterized by XRD and SEM and evaluated for N₂O decomposition. The results showed the formation of structures with irregular wolframite morphology for CoWO₄ and scheelite for CaWO₄. The Ca_{0.5}Co_{0.5}WO₄ catalyst showed the lowest intensity peaks for precursor tungstates. Tungstates were active for N₂O decomposition, following the order of activity CoWO₄ > CaWO₄ > Ca_{0.5}Co_{0.5}WO₄, showing potential application in heterogeneous catalysis.

Key words: Nitrous Oxide Decomposition. Catalysts Calcium Tungstate. Cobalt Tungstate.

1 INTRODUÇÃO

A poluição atmosférica tem sendo vista como um dos problemas ambientais mais relevantes da atualidade. O aumento da demanda energética mundial nas últimas décadas e o suprimento dessa demanda através da queima de combustíveis fósseis contribuem fortemente para o aumento da poluição. Dentre os gases poluentes que são emitidos, destaca-se o óxido nitroso (N₂O), o qual é um forte contribuinte do efeito estufa (KONSOLAKIS, 2015). O aumento da concentração desse gás na atmosfera tem despertado o interesse no estudo de rotas que promovam a redução das emissões desse gás nos processos industriais. Das rotas conhecidas para essa finalidade, a decomposição direta de N₂O é a mais simples, de baixo custo e a que apresenta maiores conversões (PIETROGIACOMI *et al.*, 2016).

Diversos catalisadores vêm sendo avaliados na decomposição de N₂O, como os metais nobres, as perovskitas e os óxidos suportados em zeólitas (MOURA; BATISTA, 2017). Na busca por catalisadores ativos, de fácil obtenção e baixo custo, os tungstatos metálicos são promissores. Esses óxidos apresentam fórmula geral MWO₄, onde M representa um cátion metálico bivalente (M = Ca, Co). Esses óxidos possuem potencial aplicação na fotocatalise devido as suas excelentes propriedades ópticas, fotoluminescentes e eletrônicas. Entretanto, ainda existem poucos estudos que avaliam o desempenho catalítico desses óxidos em reações de decomposição de N₂O (HERRERA *et al.*, 2006). Nesse contexto, este trabalho tem como objetivo estudar o desempenho catalítico do CaWO₄, CoWO₄ e Ca_{0.5}Co_{0.5}WO₄ na decomposição de N₂O e avaliar o efeito da substituição dos sítios M por cobalto na atividade do catalisador.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores CoWO₄, Ca_{0.5}Co_{0.5}WO₄ e CaWO₄ foram preparados pelo método de co-precipitação, utilizando 50 mL de solução aquosa (0,2 mol/L) de cloreto de cálcio (CaCl₂) e/ou cloreto de cobalto (CoCl₂), sobre a solução de tungstato de sódio (Na₂WO₄). O ajuste do pH para a

faixa de 8,0 a 9,0 foi feito com solução 0,1 mol/L de NaOH. A mistura foi agitada durante 1 h e os precipitados foram separados por filtração. Em seguida, os sólidos foram lavados com água destilada, colocados para secar em estufa a 150°C e calcinados a 750°C em mufla por 2 h (10°C/min).

2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

As análises de difratometria de raios X (DRX) foram realizadas pelo método do pó em um difratômetro Rigaku (Miniflex 600) operando com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV e corrente de 15 mA. A velocidade do goniômetro foi de 2° (2 θ)/min e variação do ângulo na faixa de 5° a 80°(2 θ). As estruturas foram identificadas por comparação dos difratogramas com o banco de dados do X'Pert HighScore (PHILIPS, 2001).

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas em um equipamento modelo Hitachi TM3000. O equipamento foi operado com tensão de 50 KV, corrente de 30 mA e profundidade de foco de 100 μm . Nas análises foram utilizados 10 mg de amostra previamente secadas em mufla por 3 h na temperatura de 150 °C.

2.3 AVALIAÇÃO CATALÍTICA

Nos ensaios catalíticos utilizou-se 50 mg de catalisador. Essa amostra foi acondicionada em um leito de lã de quartzo, em reator tipo “U” ($h=150$ mm e $\varnothing=10$ mm), alimentado com fluxo contínuo de 40 mL/min de uma mistura contendo 10% de N_2O em He (v/v). O reator foi colocado em um forno e a temperatura controlada por um controlador PID. Para avaliar o desempenho dos catalisadores na conversão de N_2O a temperatura foi variada de 100°C a 600°C (10°C/min). A saída do reator foi acoplada em linha a um espectrômetro de massas da Pfeiffer (modelo ThermoStar GSD 320 T) para análise dos gases: N_2 (28), O_2 (32 e 16), N_2O (44 e 30) e He (4).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os resultados de difratometria de raios X dos catalisadores CaWO_4 , CoWO_4 e $\text{Ca}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{WO}_4$. O catalisador CaWO_4 apresentou estrutura do tipo scheelita e sistema cristalino tetragonal, no qual os átomos de tungstênios apresentam coordenação tetraédrica. Sua fase foi confirmada pela presença dos picos em 18,7°, 28,8°, 29,2°, 31,6°, 34,3°, 39,4°, 45,7°, 47,3°, 49,3°, 54,6° e 58,2° (código 77-2234). O catalisador CoWO_4 apresenta uma estrutura do tipo wolframita e sistema cristalino monoclinico, em que o átomo de tungstênio apresenta geometria octaédrica. Sua fase foi confirmada pela presença dos picos em 18,9°, 23,8°, 24°,6°, 30,6°, 36,3°,

38,5°, 53,9°, 54,0° (código 15-0867) (VIEIRA *et al.*, 2013). O catalisador $\text{Ca}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{WO}_4$ apresentou picos com menor intensidade referentes aos tungstatos: CaWO_4 e CoWO_4 . Essa redução pode estar associada ao efeito da substituição de Ca^{2+} na estrutura wolframita do CoWO_4 , uma vez que a diferença dos raios iônicos que ocupam o sítio M pode ocasionar retração da célula unitária. Não foram observados picos referentes a outros óxidos como CaO ou Co_3O_4 (GALLUCCI *et al.*, 2002).

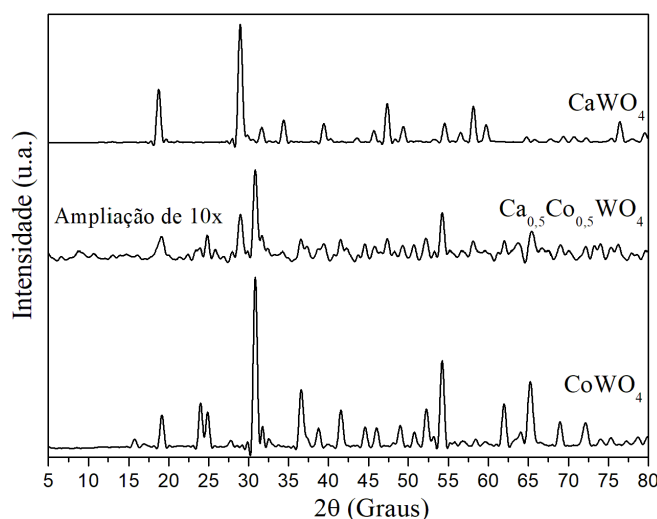


Figura 1 – Difrátogramas de raios X dos catalisadores CaWO_4 , CoWO_4 e $\text{Ca}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{WO}_4$.

A Figura 2 apresenta as micrografias dos catalisadores CoWO_4 , $\text{Ca}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{WO}_4$ e CaWO_4 , obtidas por MEV. Os tungstatos obtidos pelo método de co-precipitação apresentaram morfologia superficial irregular e, a formação de partículas granulares é maior com a substituição dos sítios M pelo Ca^{2+} .

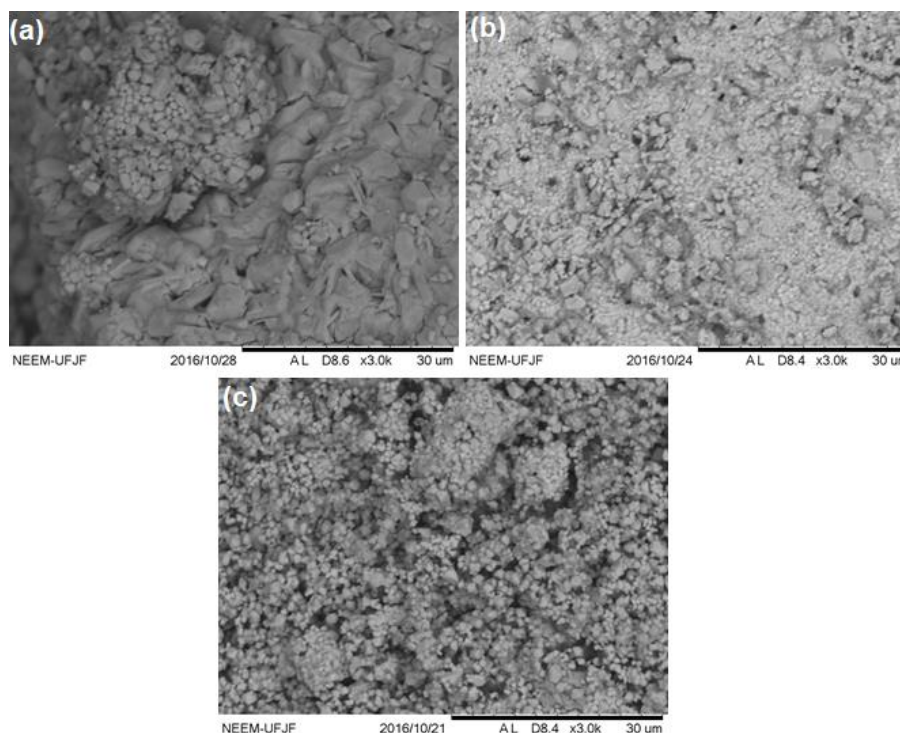


Figura 2 – Micrografias dos catalisadores: (a) CoWO_4 (b) $\text{Ca}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{WO}_4$ (c) CaWO_4 .

Na Figura 3 são apresentadas as conversões de N_2O em função da temperatura sobre os catalisadores CaWO_4 , $\text{Ca}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{WO}_4$ e CoWO_4 . Como se pode observar, a conversão aumenta com o aumento da temperatura. As conversões de N_2O sobre os catalisadores CoWO_4 e CaWO_4 foram próximas e, em 600°C , alcançaram 33% e 29%, respectivamente. O catalisador $\text{Ca}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{WO}_4$ foi o menos ativo para esta reação, alcançando 13% em 600°C . Essa menor conversão foi atribuída ao efeito da substituição de Ca^{2+} na estrutura wolframita.

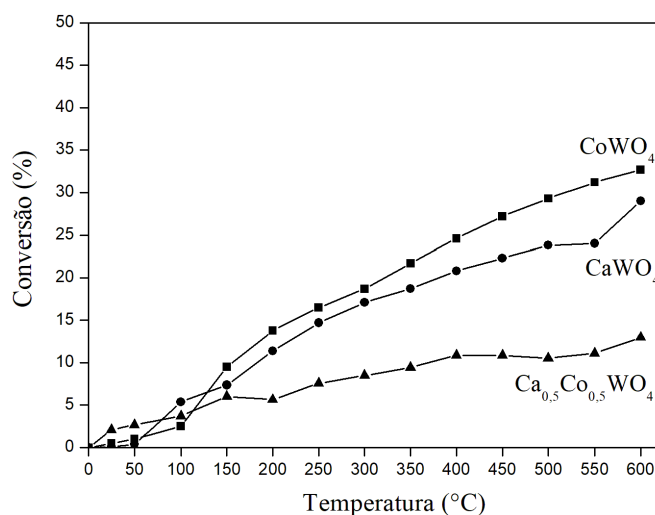


Figura 3 – Decomposição de N_2O sobre catalisadores CoWO_4 , $\text{Ca}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{WO}_4$ e CaWO_4 .

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com os resultados obtidos, pode-se concluir que os catalisadores CoWO_4 e CaWO_4 preparados pelo método de co-precipitação levaram a formação da estrutura wolframita e scheelita, respectivamente. O catalisador $\text{Ca}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{WO}_4$ apresentou picos referentes aos tungstatos de cobalto (CoWO_4) e de cálcio (CaWO_4). Os tungstatos foram ativos na decomposição de N_2O , seguindo a ordem de atividade CoWO_4 (32%) > CaWO_4 (29%) > $\text{Ca}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{WO}_4$ (13%), evidenciando que a substituição parcial e/ou total de cobalto por cálcio diminui sua atividade.

REFERÊNCIAS

- GALLUCCI E, GOUTUDIER C, BOURGEOIS F, BOULON G, COHEN-ADAD MT, Comprehensive study of third-order nonlinear tungstates: relationship between structural and vibrational properties in raman shifters. *J. of Solid State Chemistry*, 163, p. 506-512, 2002.
- HERRERA JE, KWAK JH, HU JZ, WANG Y, PEDEN CHF, MACHT J, IGLESIA E, Synthesis, Characterization, and Catalytic Function of Novel Highly Dispersed Tungsten Oxide Catalysts on Mesoporous Silica. *J. Catal.* 239, 200, 2006.
- MOURA APN, BATISTA MS, Estudo do desempenho catalítico das zeólitas Beta e ZSM-5 contendo ferro para decomposição de óxido nitroso. *Matéria (Rio J.)*, 22, 3, 2017.
- Philips Analytical B. V. X'PERT HighScore, version 1, The Netherland, 2001.
- VIEIRA EG, SOUSA PAA, MATOS JME, SANTOS MRMC, Síntese pelo método da co-precipitação e caracterização estrutural do tungstato de cálcio com estrutura tipo scheelita. *Cerâmica*, 59, p. 417-425, 2013.

